Münster.1931.№26 Phil. Diss.

Physik

Ueber die Beeinflussung des Leitvermögens von Silbernitrat in methylalkoholischen und wässerigen Lösungen durch Zusätze von Chinolin und Aminen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. Westfalen

vorgelegt von

Maria Konerding

aus Münster i. W.

1931

Buchdruckerei Ferdinand Althoff, Münster i. Westf.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Dez. 1930.

Dekan: Herr Professor Dr. Richard Schmidt.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter!

Einleitung.

Nach den Untersuchungen von H. Bruns[1]) steigern Jodzusätze das Leitvermögen von Jodcadmiumlösungen. Ein ähnliches Verhalten zeigen, wie E. Thönnessen[2]) und Fr. Nies[3]) fanden, die Alkohol- und Acetonlösungen der Halogensalze. Da das Jod- bezw. Brom- und Chlorion Komplexe von der Form J_3^-, BrJ_2^-, ClJ_2^- bildet, kann die Zunahme des Leitvermögens nach dem Jodzusatz nur durch die Annahme erklärt werden, daß durch die Anlagerung des Jod an das Halogenion die Bindungskraft zwischen diesem und dem positiven Teil des Salzes herabgesetzt wird; unzersetzte Moleküle werden gesprengt, die Dissoziation nimmt zu. Andererseits wird durch die Anlagerung von Jod die Beweglichkeit des Ion vermindert. Ueberwiegt aber die Zunahme der Dissoziation letzteren Faktor, so steigt das Leitvermögen.

Die Versuche von Th. Dressen[4]) zeigen, daß sich der positive Bestandteil eines Salzes bei der Bildung von Komplexen genau so verhält wie der negative. Wie bekannt, bildet das Ag-Ion mit Ammoniak und Pyridin Komplexe von der Zusammensetzung $Ag(NH_3)_2$, $Ag(C_5H_5N)_2$. Entsprechend der obigen Theorie fand Th. Dressen, daß in allen Fällen, in denen die Dissoziation nicht zu weit vorgeschritten ist, Ammoniak- und Pyridinzusätze die Leitfähigkeit von $AgNO_3$ in alkoholischen Lösungen steigern.

Zur Prüfung, wie weit dieses auch für Zusätze von Chinolin und den Aminen der Fall ist, wurde die vorliegende Arbeit von mir unternommen.

Herstellung der Lösungen und Titration derselben.

Zur Herstellung der Lösungen wurden nur Präparate „pro analysi" von Kahlbaum und Merck verwandt. Das benutzte Wasser war zweimal destilliert; seine Leitfähigkeit

[1]) Z. f. Phys. 34, 751, 1925.
[2]) Z. f. Phys. 41, 810, 1927.
[3]) Z. f. phys. Chemie 138, 447, 1928.
[4]) Th. Dressen, Diss. Münster 1929.

betrug $\varkappa = 4{,}2 : 10^{-6}$. Der Methylalkohol wurde nach dem Verfahren von N. Bjerrum[5]) entwässert, $\varkappa = 4{,}6 : 10^{-6}$. Der Gehalt der Lösungen an Silbernitrat wurde durch Titration nach der Volhardschen Methode mit Rhodanammonium und Ferrisulfat als Indicator ermittelt. Die Konzentration der Zusätze wurde durch Tritration mit $^1/_{10}$ normaler Salpetersäure und Methylorange als Indicator bestimmt. Jede Titration wurde zwei- bis dreimal durchgeführt. Die Flaschen, welche die Lösungen enthielten, wurden stets vor Licht geschützt.

Versuchsanordnung.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der bewährten Methode von Kohlrausch ausgeführt mit 1000 teiliger Walzenbrücke und Hörtelephon. Die Brücke wurde nach Normalwiderständen geeicht und korrigiert. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit diente ein Gefäß von veränderlicher Kapazität. Die Verbindung des Leitfähigkeitsgefäßes mit der Walzenbrücke und dem Rheostaten bestand aus dickem Kupferdraht. Dieser Teil der Leitung konnte daher als widerstandslos betrachtet werden. Die spezifischen Gewichte wurden mit einem Pyknometer der Sprengel-Ostwaldschen Form ermittelt. Durch wiederholtes Eichen und Mittelung der Leitfähigkeitsergebnisse aus 5 verschiedenen Versuchen wurden die Fehler der Messungen auf ein Minimum beschränkt.

I. Methylalkohol als Lösungsmittel.

a) Silbernitrat und Zusatz von Chinolin.

Chinolin zeigte in Methylalkohol eine unmeßbar kleine Leitfähigkeit. Die nachstehenden Messungsergebnisse beziehen sich auf die Temperatur $t = 18^0$. P gibt die Konzentration von $AgNO_3$ in Gewichtsprozenten an. Die in der dritten Spalte stehenden Zahlen sind die mit 10^4 multiplizierten Aequivalentleitfähigkeiten. (Aeql. = Λ).

---

[5]) Chem. Ber. 56, 894, 1925.

Tabelle I.

$AgNO_3$ in Methylalkohol.

P	Mole Chinolin auf 1 Mol $AgNO_3$	$\Lambda \cdot 10^4$
1,21 %	—	42,3
0,60 %	—	52,8
0,33 %	—	61,4
0,15 %	—	72,1
1,29 %	2,48	46,2
0,65 %	„	54,7
0,32 %	„	61,6
0,16 %	„	67,0
1,20 %	4,61	45,9
0,60 %	„	54,8
0,30 %	„	63,1
0,15 %	„	69,6

Es ergibt sich aus diesen Messungen:

1. In konzentrierten methylalkoholischen Lösungen wird das Aequivalentleitvermögen von Silbernitrat durch Chinolinzusätze erhöht, in verdünnten erniedrigt.

2. Zusätze von 2 Mol Chinolin auf 1 Mol $AgNO_3$ wirken prozentisch am stärksten; größere Zusatzmengen üben nur einen verhältnismäßig kleinen Einfluß aus.

b) Silbernitrat und Zusatz von Amylamin.

Den Aminen kommt in Alkohol eine Eigenleitfähigkeit von nennenswertem Betrage zu. Um einen Anhaltspunkt über diese Größe zu geben, ist in den folgenden Tabellen in der dritten Spalte das direkt gefundene Aequivalentleitvermögen (Λ_1) und in der letzten Spalte das Aequivalentleitvermögen nach Abzug dieser Eigenleitfähigkeit (Λ_2) angegeben.

Tabelle II.

$AgNO_3$ in Methylalkohol.

P	Mole Amylamin auf 1 Mol $AgNO_3$	$\Lambda_1 \cdot 10^4$	$\Lambda_2 \cdot 10^4$
1,21 %	—	—	42,3
0,60 %	—	—	52,8
0,33 %	—	—	61,4
0,15 %	—	—	72,1
1,18 %	2,74	50,6	47,2
0,59 %	„	60,1	54,6
0,30 %	„	67,2	60,4
0,15 %	„	76,6	64,6
1,17 %	4,17	50,8	47,0
0,59 %	„	60,2	53,5
0,30 %	„	67,7	58,9
0,15 %	„	77,0	62,2

Berücksichtigt man die Eigenleitfähigkeit nicht (Spalte 3), so ergibt sich, daß Amylaminzusätze das Aequivalentleitvermögen stets heraufsetzen.

Berücksichtigt man die Eigenleitfähigkeit, so zeigt sich: Amylaminzusätze haben den gleichen Einfluß wie Chinolinzusätze, d. h. in konzentrierten Lösungen steigern sie das Aequivalentleitvermögen, in verdünnten setzen sie es herab. Auch hier wirken 2 Mol Amylamin auf 1 Mol $AgNO_3$ am stärksten.

Da 2 Mol Amylamin sich an das Silbernitrat anlagern, so kommt dieser Teil des Amylamins für die Leitfähigkeit nicht in Betracht. Der Berechnung der Eigenleitfähigkeit haftet somit eine gewisse Unsicherheit an. Jedenfalls zeigt es sich, daß in konzentrierten Lösungen das Amylamin das Aequivalentleitvermögen steigert.

c) Silbernitrat und Zusatz von Propylamin.

Tabelle III.

$AgNO_3$ in Methylalkohol.

P	Mole Propylamin auf 1 Mol $AgNO_3$	$\Lambda_1 \cdot 10^4$	$\Lambda_2 \cdot 10^4$
1,21 %	—	—	42,3
0,60 %	—	—	52,8
0,33 %	—	—	61,4
0,15 %	—	—	72,1
1,20 %	2,29	55,0	52,6
0,60 %	„	63,9	60,0
0,30 %	„	73,7	66,5
0,15 %	„	81,6	71,5
1,20 %	4,80	55,2	51,7
0,60 %	„	64,9	60,0
0,30 %	„	75,6	67,4
0,15 %	„	84,3	73,0
1,21 %	9,48	54,7	49,0
0,60 %	„	64,8	58,0
0,30 %	„	79,0	67,7

Hieraus ergibt sich: Propylaminzusätze steigern das Aequivalentleitvermögen von $AgNO_3$ im allgemeinen; nur wenn die Lösungen verdünnt sind und die Zusatzmenge des Propylamins sehr groß ist, tritt eine kleine Abnahme der Leitfähigkeit auf. Doch ist die Berechnung wegen der vorhin angeführten Gründe etwas unsicher. Auch bei diesen Lösungen ist die Einwirkung von 2 Mol Propylamin am größten.

d) Silbernitrat und Zusatz von Dipropylamin.

Tabelle IV.

$AgNO_3$ in Methylalkohol.

P	Mole Dipropylamin auf 1 Mol $AgNO_3$	$\Lambda_1 \cdot 10^4$	$\Lambda_2 \cdot 10^4$
1,21 %	—	—	42,3
0,60 %	—	—	52,8
0,33 %	—	—	61,4
0,15 %	—	—	72,1
1,02 %	5,03	48,3	45,5
0,51 %	„	57,8	53,2
0,26 %	„	68,2	61,1
0,13 %	„	80,9	70,2

Es ergibt sich aus diesen Werten, daß Dipropylamin sich im wesentlichen wie Propylamin verhält.

e) Silbernitrat und Zusatz von Diaethylamin.

Tabelle V.

$AgNO_3$ in Methylalkohol.

P	Mole Diaethylamin auf 1 Mol $AgNO_3$	$\Lambda_1 \cdot 10^4$	$\Lambda_2 \cdot 10^4$
1,20 %	—	—	42,3
0,60 %	—	—	52,8
0,33 %	—	—	61,4
0,15 %	—	—	72,1
1,20 %	3,26	52,0	49,9
0,60 %	„	61,9	58,4
0,30 %	„	73,2	67,0
1,21 %	6,97	51,9	49,2
0,60 %	„	63,5	59,3
0,30 %	„	75,7	68,4
0,15 %	„	85,9	73,6

Aus der vorstehenden Tabelle ergibt sich: Diaethylaminzusätze bewirken stets eine Erhöhung des Aequivalentleitvermögens. 2 Mol Zusatz auf 1 Mol $AgNO_3$ wirkt am stärksten; weitere Zusatzmengen sind fast ohne Einfluß.

f) Silbernitrat und Zusatz von Aethylamin.

Tabelle VI.

$AgNO_3$ in Methylalkohol.

P	Mole Aethylamin auf 1 Mol $AgNO_3$	$\Lambda_1 \cdot 10^4$	$\Lambda_2 \cdot 10^4$
1,21 %	—	—	42,3
0,60 „	—	—	52,8
0,33 „	—	—	61,4
0,15 „	—	—	72,1
1,18 „	2,13	58,2	55,7
0,59 „	„	67,1	63,5
0,30 „	„	76,3	69,7
0,15 „	„	83,8	74,5
1,20 „	4,32	58,8	55,6
0,60 „	„	69,1	64,2
0,30 „	„	80,2	72,0
0,15 „	„	91,3	77,2
1,22 „	8,42	58,6	54,2
0,61 „	„	69,4	62,5
0,30 „	„	82,9	73,2
0,15 „	„	94,0	77,6

Hieraus ergibt sich: Aethylaminzusätze verhalten sich wie Diaethylaminzusätze. Die Steigerung der Leitfähigkeit ist aber bedeutend größer.

Zusammenfassung der vorstehenden Ergebnisse:

1. Ein Zusatz von 2 Mol Chinolin, Amylamin, Propylamin, Dipropylamin, Diaethylamin und Aethylamin zu 1 Mol Silbernitrat in Methylalkohol erhöht das Aequivalentleitvermögen in konzentrierten Lösungen.

2. Vergleicht man Chinolin-, Amylamin-, Propylamin-, Dipropylamin-, Diaethylamin- und Aethylaminzusätze, so zeigt es sich, daß die Erhöhung des Aequivalentleitvermögens mit steigendem Molekulargewicht des Zusatzes abnimmt.

Diese experimentellen Ergebnisse lassen sich so deuten: Für die Größe der Leitfähigkeit kommen hauptsächlich zwei Faktoren in Betracht, die Zunahme der Dissoziation und die Aenderung der Wanderungsgeschwindigkeit. In dem Gebiet der konzentrierten Lösungen, die noch nicht stark dissoziiert sind, überwiegt der erste Faktor.

Die Zunahme ist hier wie beim Jod so zu erklären, daß die Basen unzersetzte Moleküle sprengen. Auch der verhältnismäßig kleine Einfluß des Zusatzes in verdünnten Lösungen, den die Versuche zeigen, spricht zu Gunsten der obigen Annahme. Infolge der weitgehenden Dissoziation in verdünnten Lösungen kann sich die sprengende Wirkung der Basen nicht geltend machen. Hier ist hauptsächlich der zweite Faktor wirksam. Dieser Faktor kann sich um so mehr betätigen, je höher das Molekulargewicht des betreffenden Zusatzes ist. Auch dieses zeigen die Versuche.

Da gerade 2 Mol die Aenderung des Aequivalentleitvermögens bewirken und ein größerer Zusatz ohne wesentlichen Einfluß ist, müssen wir annehmen, daß sich nur 2 Mol Chinolin, Amylamin usw. an das Silberion anlagern. Hiermit stehen Bestimmungen über die Gefrierpunktserniedrigung im besten Einklang.

II. Wasser als Lösungsmittel.

a) Silbernitrat und Zusatz von Methyl- und Dimethylamin.

Tabelle I.
$AgNO_3$ in Wasser.

P	Mole Methyl- und Dimethylamin auf 1 Mol $AgNO_2$	$\Lambda_1 \cdot 10^4$	$\Lambda_2 \cdot 10^4$
1,21 %	—	—	98,0
0,60 „	—	—	104,3
0,30 „	—	—	108,9
0,15 „	—	—	113,0
1,22 „	3,22 Mol Methylamin	95,3	64,5
0,61 „	„	107,7	64,5
0,30 „	„	121,8	60,7
0,15 „	„	136,9	54,3
1,21 „	6,93 Mol Methylamin	116,9	75,0
0,60 „	„	145,2	82,3
0,30 „	„	176,9	86,4
0,15 „	„	213,9	78,0
1,20 „	10,83 Mol Dimethylamin	110,0	59,5
0,60 „	„	150,2	65,8
0,30 „	„	195,3	67,4
0,15 „	„	236,4	50,8

b) Silbernitrat und Zusatz von Aethyl- und Diaethylamin.

Tabelle II.

$AgNO_3$ in Wasser.

P	Mole Aethyl- und Diaethylamin auf 1 Mol $AgNO_3$	$\Lambda_1 \cdot 10^4$	$\Lambda_2 \cdot 10^4$
1,21 %	—	—	98,0
0,60 „	—	—	104,3
0,30 „	—	—	108,9
0,15 „	—	—	113,0
1,20 „	2,14 Mol Aethylamin	81,3	55,8
0,60 „	„	90,6	54,1
0,30 „	„	100,4	49,2
0,15 „	„	112,3	43,5
1,20 „	7,04 Mol Aethylamin	103,5	62,4
0,60 „	„	130,5	66,9
0,30 „	„	161,1	67,8
0,15 „	„	193,8	61,9
1,19 „	6,52 Mol Diaethylamin	98,4	48,5
0,60 „	„	133,6	51,7
0,30 „	„	174,4	50,5
0,15 „	„	221,4	44,6

Aus den Tabellen I und II ergibt sich folgendes:

Zusätze von Methylamin, Dimethylamin, Aethylamin und Diaethylamin setzen das Aequivalentleitvermögen von $AgNO_3$ in konzentrierten Lösungen herab.

Wegen der Unsicherheit in der Berechnung der Resultate bei den verdünnten Lösungen sollen aus diesen keine Schlüsse gezogen werden.

Es liegt wieder am nächsten anzunehmen, daß sich nur 2 Moleküle Methylamin, Dimethylamin, Aethylamin und Diaethylamin an das Silberion anlagern. Die Tatsache, daß Silbernitrat in Wasser weitgehend dissoziiert ist und sich infolge der Komplexbildung schwerbewegliche Ionen bilden, erklärt die starke Abnahme des Aequivalentleitvermögens. Die verhältnismäßig starke Zunahme des Aequi-

valentleitvermögens bei größeren Mengen der Zusätze (mehr als 2 Mol) kann nicht durch Reibungsänderungen erklärt werden, da sonst diese Einflüsse auch bei den alkoholischen Lösungen sich hätten geltend machen müssen, was aber nicht der Fall ist. Es ist vielmehr anzunehmen, daß auch in den wässerigen Lösungen wie in den alkoholischen die Zusätze die Dissoziation steigern, oder mit anderen Worten, die Dissoziation ist im Lösungsmittel, welches die betreffenden Zusätze enthält, stärker als im reinen Lösungsmittel. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei weiteren Zusätzen die komplexen Ionen wieder zerfallen, und da sich dann auch die große Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels geltend macht, nimmt das Aequivalentleitvermögen um einen wesentlichen Betrag zu.

Wie bereits erwähnt, ist die Berechnung des Aequivalentleitvermögens insofern unsicher, als dann, wenn z. B. die 2 Mol Methylamin, Dimethylamin, Aethylamin und Diaethylamin sich mit dem Ag-Ion zu einem Komplexion vereinigen, dieser Teil Methylamin, Dimethylamn usw. natürlich nicht zu der Leitfähigkeit beiträgt. Es wäre daher vielleicht richtiger, die Eigenleitfähigkeit der 2 Mol Methylamin, Dimethylamin usw. nicht zu berücksichtigen und bei den größeren Zusätzen nur den Ueberschuß über 2 Mol in Rechnung zu bringen. Aber diesem Verfahren haftet auch eine gewisse Willkür an.

Bei den alkoholischen Lösungen, bei denen die Eigenleitfähigkeit des Chinolin unermeßbar klein und die der übrigen Zusätze auch nur unbedeutend ist, sind die Resultate daher viel sicherer. Hier zeigt sich deutlich 1. die Abnahme des Aequivalentleitvermögens infolge Bildung eines komplexen Ions und 2. die Zunahme infolge Steigerung der Dissoziation.

Ich habe versucht, die analogen Messungen mit Silbernitrat in Methylalkohol und Wasser nach Zusatz von Naphthylamin, ortho- und para-Toluidin, Trimethylamin und Anilin durchzuführen. Die Versuche scheiterten, da die Lösungen sich zersetzten.

Zusammenstellung der Resultate.

I. Methylalkohol als Lösungsmittel;

Silbernitrat und Zusätze von Chinolin, Amylamin, Propylamin, Dipropylamin und Aethylamin.

1. Ein Zusatz von 2 Mol Chinolin, Amylamin, Propylamin, Dipropylamin, Diaethylamin und Aethylamin zu 1 Mol Silbernitrat in Methylalkohol erhöht das Aequivalentleitvermögen in konzentrierten Lösungen.

2. Vergleicht man Chinolin-, Amylaminzusätze usw. untereinander, so zeigt es sich, daß die Erhöhung des Aequivalentleitvermögens mit steigendem Molekulargewicht des Zusatzes abnimmt.

3. Mehr als 2 Mol Zusätze sind von geringem Einfluß.

II. Wasser als Lösungsmittel;

Silbernitrat und Zusätze von Methylamin, Dimethylamin, Aethylamin und Diaethylamin.

1. Zusätze von Methylamin, Dimethylamin, Aethylamin und Diathylamin setzen das Aequivalentleitvermögen von $AgNO_3$ in konzentrierten Lösungen herab.

2. Wegen der Unsicherheit in der Berechnung der Resultate bei den verdünnten Lösungen sind aus diesen keine Schlüsse gezogen worden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut zu Münster i. W. auf Veranlassung von Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. G. C. Schmidt ausgeführt.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. G. C. Schmidt für die Anregung zu dieser Arbeit und für die reiche Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen tiefempfundenen Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Am 14. April 1902 wurde ich, Maria Konerding, als Tochter des Landwirtes Christoph Konerding und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Mußmann zu Münster i. W. geboren. Ich besuchte die Volksschule und anschließend die Präparandenanstalt in Kloppenburg und das Lehrerinnenseminar in Vechta. Darauf war ich 2 Jahre im Bankfach tätig. Nachdem ich an der Oberrealschule zu Münster i. W. die verkürzte Reifeprüfung bestand, widmete ich mich an der Universität zu Münster dem Studium der Naturwissenschaften und Mathematik.